

明 細 書

フィルム及びそれを用いた磁気記録媒体

技術分野

- [0001] 本発明は、フィルム、特に芳香族ポリアミドフィルム、及びそれをベースフィルムとして用いた磁気記録媒体に関する。

背景技術

- [0002] 近年のデジタル記録技術の進歩及びコンピュータで扱うデータが飛躍的に増加していることにより、これらのデータを保存するための磁気テープの需要が急速に伸びてきている。このような磁気テープは主にポリエステルフィルムをベースフィルムとして用いたものであるが、最近では、磁気テープの薄膜化及び高密度記録化の要求が強くなり、優れた耐熱性、機械特性及び寸法安定性を有する芳香族ポリアミドフィルムが用いられることが多くなってきた。
- [0003] また、上記の通り、磁気テープは近年の高容量化に伴って、データの記録密度が飛躍的に向上し、わずかな寸法変化がデータ欠落の原因となる傾向にある。このような寸法変化は、熱収縮等の不可逆的変化と温度、湿度による膨張、収縮等の可逆的変化に分けられる。不可逆的変化はないことが好ましいが、加工工程でアニール等の処理により取り除くことができる。これに対して、可逆的変化は容易に取り除くことができないために、保存時に温度、湿度が変化するとフィルムの膨張や収縮が起こり、記録データが本来あるべき位置からずれることにより、読みとれなくなることがある。
- [0004] 芳香族ポリアミドフィルムにおいて、上記のような温度、湿度による変化を制御した例が下記特許文献1〜6に開示されている。しかし、これらはいずれも、フレキシブルプリント基板やフィルムコネクタ等の回路基板用途を想定したもので、主に銅と貼り合わせて使用されるために、銅の熱膨張係数とフィルムの熱膨張係数を合わせるように設計されたものである。

これに対して、磁気記録媒体の支持体として使用することを想定した例が、下記特許文献7及び8に開示されている。特許文献7は湿度膨張係数を制御して寸法変化を小さくしようとするもので、湿度膨張係数 β が、 $\beta \leq 100 \times 10^{-6} (1/\%RH)$ を満た

す必要があることが開示されており、実施例にも β が $10-60 \times 10^{-6}$ (1/%RH)のフィルムが開示されている。しかし、磁気記録媒体に加工される工程で、磁性層やバックコート層が設けられると、これらの層の影響により、磁気記録媒体の寸法変化とベースフィルムの寸法変化が異なることが明らかとなった。このような場合、磁気記録媒体の β はベースフィルムに対して増加することが多く、磁気記録媒体の寸法変化を最小にするには、ベースフィルムの β はマイナスに設計することが好ましいこともある。しかし、特許文献7によれば、「 β の下限は特に限定されないが、工業的には 1×10^{-8} 程度が製造限界である」(第4頁、第18段落)と記載されているように、 β をマイナスにする思想及び技術は開示されていない。更に、磁性層を蒸着法によって形成する場合、磁性層形成後に発生するカール(磁性面を内側にしてテープが湾曲する現象)した部分を熱処理によって平らにする必要があり、このとき、磁気記録媒体の幅方向の物性が大きく変化し、長手方向と幅方向で物性に差が生じる。このため、磁気記録媒体の長手方向と幅方向の寸法変化を一致させるには、ベースフィルムの膨張係数を長手方向と幅方向で差が生じるように制御する必要があるが、そのような思想は開示されていない。また、下記特許文献8は、スリット性の改良を目的に、厚み方向の熱膨張係数を規定したものであるが、特許文献7と同様に、磁気記録媒体に加工後の長手方向と幅方向の寸法変化を一致させようとする思想は開示されていない。

[0005] 更に、下記特許文献9には、芳香族ポリアミドフィルムを支持体とした磁気テープの湿度膨張係数を規定した例が開示されているが、やはり、長手方向と幅方向の寸法変化を一致させようとする思想は開示されていない。

特許文献1:特開平2-84328号公報

特許文献2:特開平2-112935号公報

特許文献3:特開平3-60181号公報

特許文献4:特開平6-136156号公報

特許文献5:特許2853036号公報

特許文献6:特許2952907号公報

特許文献7:特開平8-297829号公報

特許文献8:特開2003-160676号公報

特許文献9:特開平6-180836号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] そこで、本発明の目的は、上記した従来の問題を解決し、磁気記録媒体としたときの可逆的寸法変化を抑制し、かつ長手方向と幅方向の寸法変化の差が最小になるように設計したフィルム及びそれを用いた磁気記録媒体を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] 上記目的を達成するために、本発明に係るフィルムは、180℃で30分間、無張力下で熱処理したときの幅方向の熱収縮率が1.0〜2.5%であり、長手方向及び幅方向の熱膨張係数をそれぞれ α MD($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)、 α TD($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)、長手方向及び幅方向の湿度膨張係数をそれぞれ β MD($\times 10^{-6}/\%RH$)、 β TD($\times 10^{-6}/\%RH$)としたとき、下記式(1)〜(4)を同時に満足していることを特徴とするものからなる。

$$-10 \leq \alpha \text{ MD} \leq 10 \quad (1)$$

$$\alpha \text{ MD} - 10 \leq \alpha \text{ TD} \leq \alpha \text{ MD} - 3 \quad (2)$$

$$-10 \leq \beta \text{ MD} \leq 10 \quad (3)$$

$$\beta \text{ MD} - 10 \leq \beta \text{ TD} \leq \beta \text{ MD} - 3 \quad (4)$$

- [0008] このフィルムにおいては、長手方向及び幅方向のヤング率をそれぞれEMD(GPa)、ETD(GPa)としたとき、下記式(5)及び(6)を同時に満足していることが好ましい。

$$8 \leq \text{EMD} \leq 20 \quad (5)$$

$$\text{EMD} \times 0.7 \leq \text{ETD} \leq \text{EMD} \times 1.7 \quad (6)$$

- [0009] また、フィルムを構成するポリマーが芳香族ポリアミドであることが好ましい。
- [0010] 本発明に係る磁気記録媒体は、上記のようなフィルムの少なくとも片面に磁性層を設けてなるものである。
- [0011] この磁気記録媒体においては、長手方向及び幅方向の熱膨張係数をそれぞれ α' MD($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)、 α' TD($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)、長手方向及び幅方向の湿度膨張係数をそれぞれ β' MD($\times 10^{-6}/\%RH$)、 β' TD($\times 10^{-6}/\%RH$)としたとき、下記式(7)

ー(10)を同時に満足していることが好ましい。

$$-10 \leq \alpha' MD \leq 10 \quad (7)$$

$$-5 \leq \alpha' MD - \alpha' TD \leq 5 \quad (8)$$

$$-10 \leq \beta' MD \leq 10 \quad (9)$$

$$-5 \leq \beta' MD - \beta' TD \leq 5 \quad (10)$$

発明の効果

- [0012] 本発明によれば、次のような効果が得られる。本発明に係るフィルムは、温度、湿度による寸法変化を特定の範囲に規定することにより、磁気記録媒体としたときの寸法変化及び長手方向と幅方向の寸法変化の差を極めて小さくすることが可能となる。したがって、磁気記録媒体において、記録密度が向上しても必要なデータを的確に読み出すことができる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]本発明に係るフィルムが実際に磁気記録媒体として使用される場合の温度・湿度条件の範囲を示す線図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0014] 本発明のフィルムにおいては、180℃で30分間、無張力下で熱処理したときの幅方向の熱収縮率が1.0～2.5%である。幅方向の熱収縮率が1.0%未満の場合、磁気記録媒体に加工後のカール戻しの効果が十分でなく、平面性を保てないことがある。幅方向の熱収縮率が2.5%を超える場合、カール戻しの処理を行った後も熱収縮による寸法変化が起こることがある。カール戻しの効果と寸法変化のバランスがより良いことから、幅方向の熱収縮率は1.5～2.0%であることがより好ましい。また、長手方向の熱収縮率は1.5%以下が好ましく、より好ましくは1.0%以下であり、これにより、温度変化によるテープの寸法変化が小さくなるので、好ましい。熱収縮率(%)の測定は、試料を幅1cm、長さ22cmに切り取り、長さ方向の両端から1cmの部分に印をつけ、200℃の熱風オープン中で30分間、実質的に張力を掛けない状態で熱処理を行い、下記式(11)を用いて計算した。

$$\begin{aligned} \text{熱収縮率} = & ((\text{熱処理前の試長} - \text{熱処理後の試長}) / \text{熱処理前の試長}) \\ & \times 100 \quad (11) \end{aligned}$$

[0015] 本発明のフィルムの長手方向の熱膨張係数 $\alpha MD (\times 10^{-6} / ^\circ C)$ は、 -10 以上 10 以下である。 -10 未満あるいは 10 を超える場合は熱膨張あるいは熱収縮による変化が大きくて、磁気記録媒体としたときに環境の変化により記録したデータが読みとれないことがある。熱による変化がより小さくなることから、 $-7 \leq \alpha MD \leq 7$ であることがより好ましく、 $-5 \leq \alpha MD \leq 5$ であることが更に好ましい。また、上記したように磁性層形成後に発生するカールを平らにする処置は、主に、長手方向に張力をかけた状態で、 $150 \sim 250^\circ C$ 程度に加熱し、ベースフィルムを幅方向に収縮させることによって行う。よって、長手方向の熱による挙動は大きく変化しないが、幅方向は熱膨張係数が $3 \sim 10$ 程大きくなることが明らかとなった。したがって、磁気記録媒体の長手方向と幅方向の熱変化による差を 0 に近づけるように設計するには、ベースフィルムはこの上昇分を差し引いて、 $\alpha MD - 10 \leq \alpha TD \leq \alpha MD - 3$ (式(2))のように設計することが好ましい。 $\alpha MD - 3 < \alpha TD$ 又は $\alpha TD < \alpha MD - 10$ となる場合、磁気記録媒体としたときの熱による長手方向と幅方向の寸法変化の割合が大きく異なることがある。このようなフィルムをベースフィルムとしたとき、特に磁気ヘッドがヘリカルスキャンの場合は、磁気テープ (磁気記録媒体) に対するヘッドの角度が固定されているために、長手方向と幅方向の寸法変化の差によるデータの書き込み方向のずれにヘッドが追従できなくなることがある。磁気記録媒体としたときの熱による長手方向と幅方向の寸法変化の割合がより等しくなることから、 $\alpha MD - 6 \leq \alpha TD \leq \alpha MD - 4$ であることがより好ましい。なお、熱膨張係数 α は、熱機械試験機 (TMA) を用いて、磁気記録媒体が実際に使用される領域: $30^\circ C \rightarrow 40^\circ C$ の変位量から下記式 (12) を用いて計算した。

$$\alpha = (X1 - X0) / (\text{温度差} \times \text{測定前のサンプル長}) \quad (12)$$

$X0$: $30^\circ C$ でのサンプル長 (mm)

$X1$: $40^\circ C$ でのサンプル長 (mm)

[0016] また、本発明のフィルムは、長手方向の湿度膨張係数 $\beta MD (\times 10^{-6} / \% RH)$ は、 -10 以上 10 以下である。 -10 未満あるいは 10 を超える場合は湿度による膨張あるいは収縮による変化が大きくて、磁気記録媒体としたときに環境の変化により記録したデータが読みとれないことがある。湿度による変化がより小さくなることから、 $-7 \leq \beta$

MD ≤ 7 であることがより好ましく、 $-5 \leq \beta MD \leq 5$ であることが更に好ましい。また、熱膨張と同様に、カールを平らにするとときに長手方向の湿度による挙動は大きく変化しないが、幅方向については湿度膨張係数が3～10程大きくなることが明らかとなった。よって、磁気記録媒体の長手方向と幅方向の湿度変化による差を0に近づけるように設計するには、ベースフィルムはこの上昇分を差し引いて、 $\beta MD - 10 \leq \beta TD \leq \beta MD - 3$ (式(4))のように設計することが好ましい。 $\beta MD - 3 < \beta TD$ 又は $\beta TD < \beta MD - 10$ となる場合、磁気記録媒体としたときの湿度による長手方向と幅方向の寸法変化の割合が大きく異なることがある。このようなフィルムは熱膨張と同様に、長手方向と幅方向の寸法変化の差によるデータの書き込み方向のずれにヘッドが追従できなくなることがある。磁気記録媒体としたときの湿度による長手方向と幅方向の寸法変化の割合がより等しくなることから $\beta MD - 6 \leq \beta TD \leq \beta MD - 4$ であることがより好ましい。なお、湿度膨張係数 β は、テープ伸び量試験機を用いて、雰囲気を25℃、25%RHから25℃、85%RHに変化させたときの変位量から、下記式(13)を用いて計算した。

$$\beta = (Y1 - Y0) / (\text{湿度差} \times \text{測定前のサンプル長}) \quad (13)$$

Y0: 25℃、25%RHで24時間放置後のサンプル長(mm)

Y1: 25℃、85%RHで24時間放置後のサンプル長(mm)

[0017] これら式(1)～式(4)は同時に充たす必要があり、一つでも充たさない場合は、磁気記録媒体としたとき、寸法変化によってデータが読みとれないことがある。

[0018] また、本発明では、上記したフィルムの少なくとも片面に磁性層を設けて磁気記録媒体とすることができる。この場合、磁気記録媒体の、長手方向及び幅方向の熱膨張係数をそれぞれ $\alpha' MD$ 、 $\alpha' TD$ ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)、長手方向及び幅方向の湿度膨張係数をそれぞれ $\beta' MD$ 、 $\beta' TD$ ($\times 10^{-6}/\%RH$)としたとき、下記式(7)～(10)を同時に満足していることが好ましい。

$$-10 \leq \alpha' MD \leq 10 \quad (7)$$

$$-5 \leq \alpha' MD - \alpha' TD \leq 5 \quad (8)$$

$$-10 \leq \beta' MD \leq 10 \quad (9)$$

$$-5 \leq \beta' MD - \beta' TD \leq 5 \quad (10)$$

[0019] 式(7)及び式(9)を充たすことにより、それぞれ温度、湿度による寸法変化の絶対値を小さくすることができ、式(8)及び式(10)を充たすことにより長手方向と幅方向の寸法変化の差を小さくすることができる。寸法変化の絶対値が大きいと磁気テープ等に加工した際に、記録データの位置がずれることによりデータが読み込めなくなったり、ロール状に巻いて使用する場合、巻き太りや巻きずれが生じることがある。長手方向と幅方向の寸法変化の差があると、上記したようにデータの書き込み方向のずれにヘッドが追従できなくなることがあり、データを読み込まなくなることがある。

[0020] また、本発明のフィルムは長手方向及び幅方向のヤング率をそれぞれEMD、ETD(GPa)としたとき、下記式(5)及び(6)を同時に満足することが好ましい。

$$8 \leq \text{EMD} \leq 20 \quad (5)$$

$$\text{EMD} \times 0.7 \leq \text{ETD} \leq \text{EMD} \times 1.7 \quad (6)$$

[0021] EMDが8GPa未満の場合、剛性が不十分で薄膜化に適さないことがある。薄膜化により適していることから、EMDは10GPa以上がより好ましく、12GPa以上が更に好ましい。EMDは高いほど薄膜化には適しているが、高すぎると伸度が低下して脆いフィルムとなることから上限は20GPaとすることが好ましい。また、 $\text{EMD} \times 0.7 > \text{ETD}$ となる場合、長手方向に配向しすぎてさけやすくなったり、幅方向のヤング率が不十分で、繰り返し走行させるとテープが変形し磁気特性が変化することがある。また、 $\text{ETD} > \text{EMD} \times 1.7$ となる場合、幅方向の配向が強くなりすぎてスリット性が悪化したり、繰り返し走行すると端部が変形することがある。スリット性とヤング率のバランスがより良くなるため、 $\text{EMD} \times 0.8 \leq \text{ETD} \leq \text{EMD} \times 1.6$ であることがより好ましく、 $\text{EMD} \times 1.0 \leq \text{ETD} \leq \text{EMD} \times 1.5$ であることが更に好ましい。なお、ヤング率は、テンシロンを用いて引張速度300mm/分で引っ張り、伸度と延伸応力がなす曲線の初期勾配から求めた。

[0022] また、本発明のフィルムの伸度は全ての方向において5%以上であることが好ましい。伸度が5%未満の場合、フィルムが脆くなり切れやすくなることがある。テープに加工した際に適度な柔軟性を持つことができるので、伸度は10%以上であることがより好ましく、20%以上であることが更に好ましい。

[0023] 本発明のフィルムの吸湿率は、5%以下、より好ましくは3%以下、更に好ましくは2

%以下であると湿度変化による寸法変化を抑制することができるので好ましい。

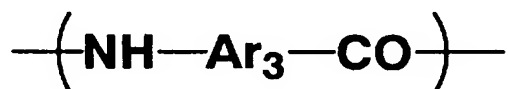
[0024] 上記した本発明のフィルムは、構成するポリマが芳香族ポリアミドであると種々の特性を満足させることができるため好ましい。

[0025] ここで、芳香族ポリアミドとしては、例えば、次の化学式(1) ([化1]) 及び/又は化学式(2) ([化2]) で表される繰り返し単位を有するものが好ましい。

[0026] [化1]

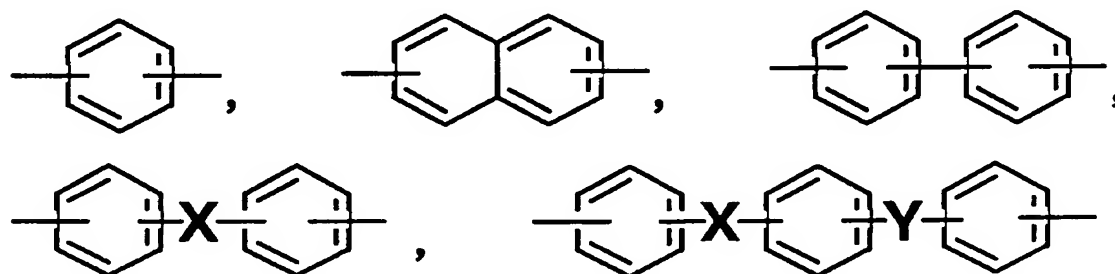


[0027] [化2]



[0028] ここで、Ar₁、Ar₂、Ar₃の基としては、例えば、次の化学式(3) ([化3]) で表されるものの等が挙げられる。

[0029] [化3]



[0030] また、上記X、Yの基は、 —O— 、 $\text{—CH}_2\text{—}$ 、 —CO— 、 $\text{—CO}_2\text{—}$ 、 —S— 、 $\text{—SO}_2\text{—}$ 、 $\text{—C}(\text{CH}_3)_2\text{—}$ 等から選ばれるが、これらに限定されるものではない。

[0031] 更に、これらの芳香環上の水素原子の一部が、フッ素や臭素、塩素等のハロゲン基(特に塩素)、ニトロ基、メチルやエチル、プロピル等のアルキル基(特にメチル基)、メトキシやエトキシ、プロポキシ等のアルコキシ基等の置換基で置換されているものが、吸湿率を低下させ、湿度変化による寸法変化が小さくなるため好ましい。また、重合体を構成するアミド結合中の水素が他の置換基によって置換されていてもよい。

[0032] 本発明に用いられる芳香族ポリアミドは、上記の芳香環がパラ配向性を有しているものが、全芳香環の80モル%以上、より好ましくは90モル%以上を占めていることが

好ましい。ここでいうパラ配向性とは、芳香環上主鎖を構成する2価の結合手が互いに同軸又は平行にある状態をいう。このパラ配向性が80モル%未満の場合、フィルムの剛性及び耐熱性が不十分となる場合がある。更に、芳香族ポリアミドが次の化学式(4)〔化4〕で表される繰り返し単位を60モル%以上含有する場合、延伸性及びフィルム物性が特に優れることから好ましい。

[0033] 〔化4〕



(ここでp, qは0～4の整数)

[0034] 本発明に使用される芳香族ポリアミドを、芳香族ジ酸クロリドと芳香族ジアミンから得る場合には、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性有機極性溶媒中での溶液重合により合成するとよい。

[0035] このとき、低分子量物の生成を抑制するため、反応を阻害するような水、その他の物質の混入は避けるべきであり、効率的な攪拌手段をとることが好ましい。また、溶解助剤として塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化リチウム、臭化リチウム、硝酸リチウム等を添加してもよい。

[0036] 単量体として芳香族ジ酸クロリドと芳香族ジアミンとを用いると塩化水素が副生するが、これを中和する場合には周期律表I族かII族のカチオンと水酸化物イオン、炭酸イオン等のアニオンとからなる塩に代表される無機物の中和剤、またエチレンオキシド、プロピレンオキシド、アンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等の有機物の中和剤を使用するとよい。また、基材フィルムの湿度特性を改善する目的で、塩化ベンゾイル、無水フタル酸、酢酸クロリド、アニリン等を重合の完了した系に添加し、ポリマーの末端官能基を封鎖してもよい。

[0037] 本発明のフィルムを得るためにはポリマーの固有粘度(ポリマー0.5gを硫酸中で100mlの溶液として30℃で測定した値)は、0.5以上であることが好ましい。

[0038] 製膜原液としては、中和後のポリマー溶液をそのまま用いてもよいし、一旦、ポリマーを単離後、溶剤に再溶解したものをを用いてもよい。溶剤としては、取り扱いやすい

ことからN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等の有機極性溶媒が好ましいが、濃硫酸、濃硝酸、ポリリン酸等の強酸性溶媒を用いてもかまわない。製膜原液中のポリマー濃度は2〜20重量%の範囲内にあることが好ましい。

[0039] また、表層となる芳香族ポリアミドには、フィルムの物性を損なわない程度に滑剤、酸化防止剤その他の添加剤等がブレンドされていることが好ましい。

[0040] また、適度な粗さを持たせる目的でフィルム中に粒子を存在させることが好ましい。粒子の種類としては、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 CaSO_4 、 BaSO_4 、 CaCO_3 、カーボンブラック、ゼオライトその他の金属微粉末などの無機粒子や、シリコン粒子、ポリイミド粒子、架橋共重合体粒子、架橋ポリエステル粒子、架橋ポリスチレン粒子、テフロン（登録商標）粒子などの有機高分子などがあるが、芳香族ポリアミドフィルムの耐熱性を活かす点から耐熱性の優れた無機粒子の方がより好ましい。粒子径としては、用途によって選択の幅があるが、0.01〜2 μm の範囲内、より好ましくは0.05〜1 μm の範囲内にあることが好ましい。また、含有量としては、フィルム表面の滑りを良くするため、0.01〜10重量%の範囲内、より好ましくは0.1〜5重量%の範囲内にあることが好ましい。例えば、磁気記録媒体に使用する場合には、平均粒径が0.01〜0.5 μm の範囲内にある無機粒子を0.1〜3重量%の範囲内で含有することが、電磁変換特性と走行性、耐久性を両立させる上で好ましい。フィルム表面の滑りが適当でない場合、製膜工程や加工工程において、フィルムとロールが接触した時に、微小な異物があつた場合でも傷の原因となりやすい。最終フィルムの表面粗さも、含有粒子と同様に用途により適切な設計がなされるべきであるが、例えば磁気記録媒体に使用される場合には、中心線平均粗さRaで0.1〜100nmの範囲内、より好ましくは0.2〜50nmの範囲内、十点平均粗さRzで2〜500nmの範囲内、より好ましくは3〜400nmの範囲内にあることがフィルムに傷が付きにくくなるため好ましい。

[0041] 上記のように調製された製膜原液は、乾式法、乾湿式法、湿式法等によりフィルム化が行なわれるが、高品位なフィルムが得られることから乾湿式法が好ましい。

[0042] 以下、乾湿式法を例にとって説明する。

上記製膜原液を口金からドラム、エンドレスベルト等の支持体上に押し出して薄膜とし、次いでかかる薄膜層から溶媒を飛散させ、支持体から剥離可能な重合体シート

を得る。ここでいう重合体シートとは、ポリマー以外に溶剤、溶解助剤等を含む自己支持性を持つフィルム又はシートのことをいう。

[0043] このときの乾燥温度(熱風や支持体の温度)は、フィルム表面の平滑性が良くなることから80〜200℃が好ましい。更に、80〜120℃で予熱後、乾燥温度を120〜200℃に上げると平面性がより良くなり、かつ乾燥時間も短縮できることから好ましい。

[0044] また、重合体シートの溶剤含有量は20〜70重量%であることが好ましい。溶剤含有量が70重量%を超えると重合体シートの自己支持性が不十分で延伸性に斑が生じ易く、20重量%未満ではポリマーが部分的に析出してフィルムの伸度が低下することがある。このように延伸性に斑があるとフィルムの厚みや寸法変化挙動に斑が発生し易くなる。フィルムの厚みや寸法変化挙動がより均一になることから、重合体シートの溶剤含有量は30〜70重量%がより好ましく、30〜60重量%が更に好ましい。更に、支持体からの剥離時の重合体シートの温度は80〜120℃であることが好ましい。120℃を超えると重合体シートが軟化して厚みや寸法変化挙動に斑が発生し易くなり、寸法変化挙動に長手方向と幅方向で差ができることがある。80℃未満にすると、乾燥時間が長くなり生産性が低下することがある。上記のように重合体シートの温度を制御するためには、乾燥温度を初期に低温(80〜120℃)、中期で高温(120〜200℃)、後期(剥離時)に再び低温(80〜120℃)にすることが好ましい。各工程における乾燥温度を制御しやすいことから支持体はエンドレスベルトであることがより好ましい。

[0045] このようにして支持体から剥離された重合体シートは、30〜60℃に冷却後、長手方向に1.1〜2.0倍延伸される。冷却には、冷水を通したロールに接触させたり、冷風を用いることができる。重合体シートの温度が60℃を超えると寸法変化挙動に長手方向と幅方向で差ができたり、湿式工程との温度差が大きいために湿式工程導入時に大きくネックダウンして幅方向の熱収縮率が小さくなったり、寸法変化挙動の長手方向と幅方向の差が更に大きくなることもある。また、30℃未満では重合体シートに柔軟性がなく延伸時に重合体シートが破れたりすることがあり好ましくない。また、延伸倍率が1.1倍未満の場合、長手方向のヤング率が7GPa未満になることがある。また、延伸倍率が2.0倍を超えるとフィルムがさけやすくなる。

- [0046] 次いで、長手方向の延伸工程を終えた重合体シートは、湿式工程に導入され、脱塩、脱溶媒などが行なわれる。湿式工程を通さずにそのまま熱処理を行うと、表面が大きく荒れたり、カールが発生することがある。湿式浴の温度は30～60℃であることが好ましい。60℃を超えると表面が荒れることがあり、30℃未満では、脱塩、脱溶媒の時間が長くなることがある。
- [0047] 湿式工程を経たフィルムは水分の乾燥、熱処理が行なわれる。熱処理温度は200～400℃の範囲にあることが好ましい。より好ましくは、240～320℃である。熱処理温度が200℃未満の場合、フィルムのヤング率が低下することがあり、400℃を超えるとフィルムの結晶化が進みすぎて硬くて脆いフィルムとなることがある。
- [0048] また、熱処理の際に、幅方向に延伸を行う。延伸倍率は長手方向延伸倍率をRMD、幅方向延伸倍率をRTDとした時、EMD、ETDが式(6)の関係を充たすために、
$$RMD \times 0.6 \leq RTD \leq RMD \times 1.8$$
となるようにすることが好ましい。
- [0049] 次に、150～250℃の温度で幅方向に1.01～1.03倍再度延伸し、その後、150～250℃の温度で幅方向に定長に保ったまま30秒以上熱処理し、熱固定することが好ましい。この操作によりカール戻しに必要な幅方向の熱収縮率を付与することができる。さらに、乾燥工程での温度調整とこの熱処理を組み合わせることにより、フィルムの幅方向の熱膨張係数及び湿度膨張係数を長手方向に対して3～10小さくすることができ(式(2)及び式(4)を達成することができ)、磁気記録媒体とした時の長手方向と幅方向の寸法変化の差を小さくすることができる。再延伸温度が250℃を超えると必要な熱収縮率が得られず、カール戻しが不十分になることがあり、150℃未満では延伸応力が大きくなり寸法変化が増大することがある。再延伸倍率が1.03倍を超えると熱収縮率が大きくなりすぎ、1.01倍未満では必要な熱収縮率が得られず、カール戻しが不十分になることがある。また、熱固定を行わない場合、磁性層形成時にフィルムが受ける熱によりに再延伸の効果が打ち消されてしまうことがある。熱固定温度は、再延伸温度より30～50℃低く設定することが、カール処理後の長手方向と幅方向の寸法変化の差をより小さくすることができことからより好ましい。
- [0050] なお、本発明法で製造されるフィルムは、積層フィルムであってもよい。例えば2層

の場合には、重合した芳香族ポリアミド溶液を二分し、それぞれに異なる粒子等を添加した後積層する。更に、3層以上の場合も同様である。これら積層の方法としては、周知の方法、例えば、口金内での積層や、複合管での積層や、一旦1層を形成しておいてその上に他の層を形成する方法等がある。

- [0051] 本発明のフィルムは、フレキシブルプリント基板、感熱転写リボン、コンデンサー等の用途にも用いることができるが、磁気記録媒体のベースフィルムとして特に有用であり、磁気記録媒体用ベースフィルムとして用いる場合には、片面又は両面に磁性層を設けて磁気記録媒体とする。
- [0052] 磁気記録媒体の好ましい用途としては、例えば8mm、デジタルビデオカセット等の民生用、プロ用、D-1、2、3等の放送局用、DDS-2、3、4、QIC、データ8mm、DLTなどのデータストレージ用等があり、特に、データ欠落等の信頼性が重視されるデータストレージ用途に好適に用いることができる。
- [0053] 本発明の磁気記録媒体は、ベースフィルムの厚みが1〜5 μm で、磁気記録媒体とした時の厚みが2〜8 μm であることが、磁気記録媒体として好ましい磁気特性と走行性を維持しつつ、大きな体積記録容量を得られるので好ましい。
- [0054] 本発明の磁気記録媒体では、磁性層の形成は、塗布法、蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、クラスターイオンビーム法等が挙げられるが、特に蒸着法を用いると本発明の効果を十分に発揮することができるので好ましい。
- [0055] 蒸着法は、例えば、斜め蒸着あるいは垂直蒸着法によって形成され、Co、Ni、Fe等を主体とする金属薄膜又はそれらの合金を主体とする金属薄膜が使用可能である。例示すれば、Co、Ni、Fe等の強磁性金属やFe-Co、Co-Ni、Fe-Co-Ni、Fe-Cu、Co-Au、Co-Pt、Mn-Bi、Mn-Al、Fe-Cr、Co-Cr、Ni-Cr、Fe-Co-Cr、Co-Ni-Cr、Fe-Co-Ni-Cr等の強磁性合金が挙げられる。これらは、単層膜であっても多層膜であってもよい。
- [0056] また、蒸着の方法としては、減圧下で強磁性材料を加熱蒸発させ、フィルム上に堆積する真空蒸着法が好ましいが、強磁性材料の蒸発を放電中で行うイオンプレーティング法、アルゴンを主成分とする雰囲気中でグロー放電を起こし、生じたアルゴンイオンでターゲット表面の原子を叩き出すスパッタリング法等、いわゆるPVD技術を使

用してもよい。磁性薄膜形成後には、カール対策として、150℃～250℃の熱処理が好ましく施される。このとき、長手方向には0.5～10MPaの張力をかけることが好ましい。また、金属磁性薄膜からなる磁性層の表面に、磁気記録媒体の耐久性や耐候性を高める目的で、スパッタリング法やCVD法により硬質炭素膜を必要に応じて設けてもよいし、更に、潤滑層を設けることにより、磁性材料の粒子状突起の形状に基づく走行性を更に高めることも可能である。潤滑剤としては、例えば、脂肪酸及び脂肪酸エステルを挙げることができる。

- [0057] 本発明の磁気記録媒体のベースフィルムの他方の側には、バックコート層が設けられていることが好ましい。このバックコート層は基本的に非磁性粉末と結合材とから構成され、非磁性粉末としてカーボンブラックが含まれることが好ましい。更に、無機質粉末として、炭酸カルシウム、及びモース硬度5～9の無機質粉末が含有されていることが好ましい。

実施例

- [0058] 以下、本発明の実施例について説明する。

以下の実施例における物性の測定、効果の評価は次の方法に従って行った。

- [0059] (1) 重合体シートの温度

佐藤計量器(株)製接触式温度計SK-2000MCを用いて幅方向中央部を測定した。

- [0060] (2) 熱収縮率(%)

芳香族ポリアミドフィルムを、幅1cm、長さ22cmに切り取り、長さ方向の両端から1cmの部分に印をつけた。200℃の熱風オープン中で30分間、実質的に張力を掛けない状態で熱処理を行い、式(11)を用いて計算した。5回測定し、平均値を求めた。

$$\text{熱収縮率} = ((\text{熱処理前の試長} - \text{熱処理後の試長}) / \text{熱処理前の試長}) \times 100 \quad (11)$$

- [0061] (3) ヤング率E

25℃、60%RHにおいて、ロボットテンシロンRTA-100(オリエンテック社製)を用いて測定した。サンプルは幅が10mm、チャック間の長さが50mmとなるようにセット

し、引張速度は300mm／分で、5回測定して平均値を求めた。

[0062] (4) 熱膨張係数 α

フィルムから幅4mm、長さ15mmの切片を切り出し、以下の装置を用いて、窒素雰囲気下、昇温・降温速度:1℃／分で20℃→50℃→20℃→50℃と変化させ、再昇温時の30℃→40℃の変位量から式(12)を用いて計算した。負荷加重は5gである。3回測定して平均値を求めた。なお、方向(MD、TD)については、測定する方向のサンプル長を15mmとして実施した。

装置:真空理工株式会社製 熱機械試験機

TM-9400:天秤部及び加熱炉

MTS-9000:マルチ熱分析ステーション

$$\alpha = (X1 - X0) / (\text{温度差} \times \text{測定前のサンプル長}) \quad (12)$$

X0:30℃でのサンプル長(mm)

X1:40℃でのサンプル長(mm)

温度差=10(℃)

測定前のサンプル長=15(mm)

[0063] (5) 湿度膨張係数 β

フィルムから幅10mm、長さ200mmの切片を切り出し、大倉インダストリー株式会社製「テープ伸び量試験機」1TTM1をナガノ科学機械製作所製恒温恒室槽LH20-14に入れて以下の条件で変化量を測定し、式(13)を用いて計算した。負荷加重は10gである。2回測定して平均値を求めた。なお、方向(MD、TD)については、測定する方向のサンプル長を200mmとして実施した。

条件:(a)25℃、25%RHで24時間放置

(b)25℃、25%RHから湿度を85%RHに150分かけて変化 させる

(c)25℃、85%RHで24時間放置

$$\beta = (Y1 - Y0) / (\text{湿度差} \times \text{測定前のサンプル長}) \quad (13)$$

Y0:25℃、25%RHで24時間放置後のサンプル長(mm)

Y1:25℃、85%RHで24時間放置後のサンプル長(mm)

湿度差=60(%RH)

測定前のサンプル長 = 200 (mm)

[0064] (6) カール戻しの判定

磁気テープから、10mおきに幅1cm、長さ10cmのサンプルを5本切り出し、水平な台の上に置いて、水平面から最も変形度の大きい部分の高さを測定し平均値を求めた。評価は、以下の基準で行った。△以上が実用範囲内である。×のものは、カールの影響で正確な測定ができないため寸法変化等の測定は行っていない。

○: 変形量が1mm未満

△: 変形量が1~2mm

×: 変形量が2mmを超える

[0065] (7) 寸法変化の測定及び評価

フィルムから幅10mm、長さ200mmの切片を切り出し、大倉インダストリー株式会社製「テープ伸び量試験機」1TTM1をナガノ科学機械製作所製恒温恒室槽LH20-14に入れて以下の条件で変化量を測定した。負荷加重は10gである。

条件: 実際に磁気記録媒体として使用される温度湿度条件は図1に示した5角形の領域の内部である。この中で、下記した条件1-3の変化が磁気記録媒体の寸法に与える影響が大きい。従ってこの3条件で以下の(a)-(c)に示す手順で温度・湿度を変化させ、寸法変化を測定した。

初期状態

変化後の状態

条件1 A: 10℃、10%RH → C: 29℃、80%RH

条件2 A: 10℃、10%RH → D: 45℃、24%RH

条件3 E: 45℃、10%RH → B: 10℃、80%RH

(a) 初期状態で24時間放置

(b) 初期状態から150分かけて変化後の状態に変化させる

(c) 変化後の状態で24時間放置

条件1-3で測定を行い、それぞれ下記式(14)を用いて寸法変化を計算した。2回測定して平均値を求めた。

寸法変化(%) = $(Y1 - Y0) \times 100 / (\text{測定前のサンプル長})$ (17)

Y0: 初期状態で24時間放置後のサンプル長(mm)

Y1:変化後の状態で24時間放置後のサンプル長(mm)

測定前のサンプル長=200(mm)

評価は、以下の基準で行い、△以上が実用範囲内である。

○:MD、TDいずれの変化量も0.07%未満で、差が0.02未満

△:MD、TDいずれの変化量も0.07%未満で、差が0.02以上
0.03未満

×:MD、TDいずれかの変化量が0.07%以上か、差が0.03以上

[0066] (8)端部の変形

実施例に記載の方法で制作した磁気テープを、DDS2ドライブを用いて、走行スピード0.2m/秒で50時間走行させた後、端部を観察した。10mおきに長さ10cmのサンプルを5本切り出し、水平な台の上に置いて、水平面から最も変形度の大きい部分の高さを測定し平均値を求めた。評価は、以下の基準で行い、△以上が実用範囲内である。

○:変形量が1mm未満

△:変形量が1〜2mm

×:変形量が2mmを超える

[0067] (9)走行耐久性

DDS2ドライブを用いたECMA規格規定のTM1にて10,000P(パス)の評価を行った。エラーレート上昇による走行ストップが生じたパス回数で評価した。△以上が実用範囲である。

○:10,000Pまでストップ無し

△:5,000〜10,000Pでストップ

X:50,000P未満でストップ

[0068] 以下に実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものでない。また、以下の実施例に記載の「部」は「重量部」を表す。

[0069] 実施例1

〈ポリマー原液の調整〉

脱水したN-メチル-2-ピロリドンに、85モル%に相当する2-クロルパラフェニレン

ジアミンと15モル%に相当する4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとを溶解させ、これに98. 5モル%に相当する2-クロルテレフタル酸クロリドを添加し、2時間攪拌により重合後、炭酸リチウムで中和を行い、ポリマー濃度が11重量%の芳香族ポリアミド溶液を得た。

[0070] 〈芳香族ポリアミドフィルムの製造〉

このポリマー原液を幅830mmの口金から表面が鏡面状の速度8. 0m/分で回転しているステンレス製ベルト上に最終フィルムの厚みが4 μ mとなるように流延した。この流延されたポリマー溶液を最初100℃(初期温度)、次いで180℃(中期温度)の熱風でそれぞれ1分間ずつ加熱して溶媒を蒸発させ、その後100℃(後期温度)の熱風を30秒間吹きつけ重合体シートの温度を120℃まで冷却後剥離した。更に50℃の冷却ロールで重合体シートの温度を60℃まで冷却後、長手方向に1. 15倍延伸した。次に、50℃の水槽内へ2分間通して残存溶媒と中和で生じた無機塩の水抽出を行った。この後、テンター中で、温度280℃でTDに1. 44倍延伸と熱処理を行った。更に、温度200℃でTDに1. 015倍再延伸を行った後、150℃で熱固定を45秒間行った。

[0071] 〈磁気記録媒体(磁気テープ)の作成〉

連続巻き取り式の蒸着装置を、その内部が 10×10^{-3} Pa程度の減圧状態となるように排気し、ベースフィルムをセットした。微量の酸素雰囲気中で連続真空斜め蒸着法により、ベースフィルムの表面上にCoの強磁性金属薄膜からなる磁性層を形成した。蒸着の条件は、斜め蒸着の入射角がベースフィルムの法線方向から45°の角度で、フィルムの送り速度50m/分とし、蒸着する厚さが0. 2 μ mとなるように電子ビームの強さを調節した。次に、マグネトロンスパッタリング装置を内部が 10×10^{-4} Pa程度になるまで減圧した後、Arガスを導入し、0. 8Pa程度にした。そして、このマグネトロンスパッタリング装置に強磁性金属薄膜から成る磁性層が形成されたフィルムをセットし、-40℃に冷却した冷却キャン上を5m/分の送り速度で走行させて磁性層上にカーボン保護膜を形成した。次に、ベースフィルムの磁性層が形成された面とは反対側の面に以下の組成からなるバックコート層を乾燥後の厚みが0. 5 μ mになるように塗布した。

[0072] 〈バックコート層形成用成分〉

| | |
|--|--------|
| 微粒子状カーボンブラック粉末 | :100部 |
| (キャボット社製、BP-800、平均粒子サイズ:17m μ) | |
| 粗粒子状カーボンブラック粉末 | :10部 |
| (カーンカルブ社製、サーマルブラック、平均粒子サイズ:270m μ) | |
| 炭酸カルシウム | :80部 |
| (白石工業(株)製、白艶華O、平均粒子サイズ:40m μ) | |
| α -アルミナ | :5部 |
| (住友化学工業(株)製、HIT55、平均粒子サイズ:200m μ 、モース硬度:8.5) | |
| ニトロセルロース樹脂 | :140部 |
| ポリウレタン樹脂 | :15部 |
| ポリイソシアネート樹脂 | :40部 |
| ポリエステル樹脂 | :5部 |
| 分散剤:オレイン酸銅 | :5部 |
| 銅フタロシアニン | :5部 |
| 硫酸バリウム | :5部 |
| メチルエチルケトン | :2200部 |
| 酢酸ブチル | :300部 |
| トルエン | :600部 |

[0073] 上記バックコート層を形成する各成分を連続ニーダで混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。得られた分散液を1 μ mの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、バックコート層形成用塗布液を調製し用いた。

[0074] さらに、カーボン保護膜上にパーフルオロポリエーテルより成る滑剤のトップコート層を形成した後、2MPaの張力がかかるように調整しながら、200℃の加熱キャン上で20秒間熱処理を行い、磁気記録媒体を形成した。そして、この磁気記録媒体を裁断して、カセット本体に組み込んでカセットテープとした。

[0075] ベースフィルムの製造条件を表1に、ベースフィルムと磁気記録媒体の寸法変化率を表2に、磁気記録媒体としての評価を表3にまとめた(以下の実施例、比較例も同

様)。

磁気記録媒体としての評価は全て実用範囲内であった。

[0076] 実施例2～11

実施例1において、延伸及び熱処理条件を表1のように変化させて製膜した他は実施例1と同様にしてフィルム及び磁気テープを製造した。

磁気記録媒体としての評価は全て実用範囲内であった。

[0077] 実施例12

実施例1において、乾燥条件の中期温度を100℃、乾燥時間を3分に変化させて製膜した他は実施例1と同様にしてフィルム及び磁気テープを製造した。

磁気記録媒体としての評価は全て良好であった。

[0078] 実施例13

実施例1において、乾燥条件の中期温度を100℃、乾燥時間を3分に、後期温度を70℃、乾燥時間を30秒に変化させて製膜した他は実施例1と同様にしてフィルムおよび磁気テープを製造した。磁気記録媒体としての評価は全て良好であった。

[0079] 比較例1

実施例1において、幅方向再延伸温度を260℃に変更して製膜した他は実施例1と同様にしてフィルム及び磁気テープを製造した。カール戻しが十分でなく、磁気テープが平面性を保てなかった。

[0080] 比較例2

実施例1において、幅方向再延伸温度を140℃に変更して製膜した他は実施例1と同様にしてフィルム及び磁気テープを製造した。寸法変化が悪化した。

[0081] 比較例3

実施例1において、幅方向再延伸倍率を1.0倍に変更して製膜した他は実施例1と同様にしてフィルム及び磁気テープを製造した。カール戻しが十分でなく、磁気テープが平面性を保てなかった。

[0082] 比較例4

実施例1において、幅方向再延伸倍率を1.035倍に変更して製膜した他は実施例1と同様にしてフィルム及び磁気テープを製造した。熱収が大きくなり、かつ、寸法

変化が悪化した。

[0083] 比較例5

実施例1において、熱固定時間を20秒に変更して製膜した他は実施例1と同様にしてフィルム及び磁気テープを製造した。寸法変化が悪化した。

[0084] 比較例6

実施例1において、熱固定温度を260℃に変更して製膜した他は実施例1と同様にしてフィルム及び磁気テープを製造した。カール戻しが十分でなく、磁気テープが平面性を保てなかった。

[0085] 比較例7

実施例1において、熱固定温度を130℃に変更して製膜した他は実施例1と同様にしてフィルム及び磁気テープを製造した。寸法変化が悪化した。

[0086] 比較例8

実施例1において、後期温度を180℃に変更して製膜した他は実施例1と同様にしてフィルム及び磁気テープを製造した。カール戻し及び寸法変化が悪化した。

[0087] 比較例9

実施例1において、後期温度を180℃に変更し、乾燥後冷却ロールに接触させずに水槽に導入して製膜した他は実施例1と同様にしてフィルム及び磁気テープを製造した。カール戻しが十分でなく、磁気テープが平面性を保てなかった。

[0088] [表1]

表 1

| | 乾燥条件 | | | 重合体シート | | 水槽 温度 (°C) | 延伸条件 | | | | | | | |
|--------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|------------|-----------|
| | 初期 温度 (°C) | 中期 温度 (°C) | 後期 温度 (°C) | 剥离後 温度 (°C) | 冷却後 温度 (°C) | | MD延伸 | | TD延伸 | | TD再延伸 | | 熱固定 | |
| | | | | | | | 倍率 (倍) | 温度 (°C) | 倍率 (倍) | 温度 (°C) | 倍率 (倍) | 温度 (°C) | 温度 (°C) | 倍率 (倍) |
| 実施例 1 | 100 | 180 | 100 | 120 | 60 | 50 | 1.15 | 280 | 1.44 | 200 | 1.015 | 150 | 1.000 | 45 |
| 実施例 2 | 100 | 180 | 100 | 120 | 60 | 50 | 1.15 | 280 | 1.44 | 200 | 1.015 | 150 | 1.000 | 30 |
| 実施例 3 | 100 | 180 | 100 | 120 | 60 | 50 | 1.15 | 280 | 1.44 | 200 | 1.015 | 180 | 1.000 | 45 |
| 実施例 4 | 100 | 180 | 100 | 120 | 60 | 50 | 1.15 | 280 | 1.44 | 240 | 1.015 | 150 | 1.000 | 45 |
| 実施例 5 | 100 | 180 | 100 | 120 | 60 | 50 | 1.15 | 280 | 1.44 | 160 | 1.015 | 150 | 1.000 | 45 |
| 実施例 6 | 100 | 180 | 100 | 120 | 60 | 50 | 1.15 | 280 | 1.44 | 200 | 1.025 | 150 | 1.000 | 45 |
| 実施例 7 | 100 | 180 | 100 | 120 | 60 | 50 | 1.20 | 280 | 1.35 | 200 | 1.030 | 150 | 1.000 | 60 |
| 実施例 8 | 100 | 180 | 100 | 120 | 60 | 50 | 1.35 | 250 | 1.40 | 240 | 1.015 | 180 | 1.000 | 90 |
| 実施例 9 | 100 | 180 | 100 | 120 | 60 | 50 | 1.35 | 250 | 1.20 | 220 | 1.015 | 150 | 1.000 | 45 |
| 実施例 10 | 100 | 180 | 100 | 120 | 60 | 50 | 1.15 | 280 | 2.00 | 240 | 1.010 | 150 | 1.000 | 45 |
| 実施例 11 | 100 | 180 | 100 | 120 | 60 | 50 | 1.80 | 250 | 1.10 | 200 | 1.030 | 150 | 1.000 | 45 |
| 実施例 12 | 100 | 100 | 100 | 100 | 60 | 50 | 1.15 | 280 | 1.44 | 200 | 1.015 | 150 | 1.000 | 45 |
| 実施例 13 | 100 | 100 | 70 | 80 | 60 | 50 | 1.15 | 280 | 1.44 | 200 | 1.015 | 150 | 1.000 | 45 |
| 比較例 1 | 100 | 180 | 100 | 120 | 60 | 50 | 1.15 | 280 | 1.44 | 260 | 1.015 | 150 | 1.000 | 45 |
| 比較例 2 | 100 | 180 | 100 | 120 | 60 | 50 | 1.15 | 280 | 1.44 | 140 | 1.015 | 150 | 1.000 | 45 |
| 比較例 3 | 100 | 180 | 100 | 120 | 60 | 50 | 1.15 | 280 | 1.44 | 200 | 1.000 | 150 | 1.000 | 45 |
| 比較例 4 | 100 | 180 | 100 | 120 | 60 | 50 | 1.15 | 280 | 1.44 | 200 | 1.035 | 150 | 1.000 | 45 |
| 比較例 5 | 100 | 180 | 100 | 120 | 60 | 50 | 1.15 | 280 | 1.44 | 200 | 1.015 | 150 | 1.000 | 20 |
| 比較例 6 | 100 | 180 | 100 | 120 | 60 | 50 | 1.15 | 280 | 1.44 | 200 | 1.015 | 260 | 1.000 | 45 |
| 比較例 7 | 100 | 180 | 100 | 120 | 60 | 50 | 1.15 | 280 | 1.44 | 200 | 1.015 | 130 | 1.000 | 45 |
| 比較例 8 | 100 | 180 | 180 | 170 | 100 | 50 | 1.15 | 280 | 1.44 | 200 | 1.015 | 150 | 1.000 | 45 |
| 比較例 9 | 100 | 180 | 180 | 170 | 160 | 50 | 1.15 | 280 | 1.44 | 200 | 1.015 | 150 | 1.000 | 45 |

MD : 長手方向、TD : 幅方向

表 2

| | ベースフィルム | | | | | | | | | | 磁気テープ | | | |
|--------|---------|----|-----------------|------------|-----|---|-----|---|----|--|-------|--|----|----|
| | ヤング率 | | E_{TD}/E_{MD} | 熱収縮 (%) | | 熱膨張係数 α ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | | 湿度膨張係数 β ($\times 10^{-6}/\%RH$) | | 熱膨張係数 α' ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | | 湿度膨張係数 β' ($\times 10^{-6}/\%RH$) | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | E (GPa) | MD | | TD | MD | TD | MD | TD | MD | TD | MD | TD | MD | TD |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| 実施例 1 | 11 | 15 | 1.36 | 0.9 | 1.7 | -3 | -6 | -2 | -3 | -1 | 6 | 4 | | |
| 実施例 2 | 11 | 15 | 1.36 | 0.9 | 1.7 | -3 | -6 | -2 | -3 | -3 | 6 | 2 | | |
| 実施例 3 | 11 | 15 | 1.36 | 0.9 | 1.7 | -3 | -6 | -2 | -3 | -2 | 6 | 3 | | |
| 実施例 4 | 11 | 15 | 1.36 | 1.0 | 1.5 | -2 | -5 | 0 | -2 | -3 | 6 | 4 | | |
| 実施例 5 | 11 | 15 | 1.36 | 0.9 | 2.1 | -3 | -9 | -3 | -2 | -2 | 6 | 3 | | |
| 実施例 6 | 11 | 15 | 1.36 | 0.8 | 1.9 | -3 | -8 | -4 | -3 | -2 | 6 | 4 | | |
| 実施例 7 | 13 | 13 | 1.00 | 1.0 | 1.5 | -3 | -7 | -6 | -1 | -4 | 3 | 1 | | |
| 実施例 8 | 15 | 13 | 0.87 | 0.9 | 1.5 | -2 | -5 | -3 | 1 | 2 | 3 | 3 | | |
| 実施例 9 | 16 | 11 | 0.69 | 1.2 | 1.5 | -5 | -8 | -7 | -3 | -1 | 3 | -1 | | |
| 実施例 10 | 10 | 18 | 1.80 | 0.3 | 2.2 | 6 | -2 | -2 | -5 | -5 | 7 | 6 | | |
| 実施例 11 | 20 | 7 | 0.35 | 1.5 | 1.6 | -7 | -11 | -1 | -6 | -4 | 1 | 5 | | |
| 実施例 12 | 11 | 15 | 1.36 | 0.9 | 1.8 | -3 | -5 | -2 | -3 | -1 | 5 | 3 | | |
| 実施例 13 | 11 | 15 | 1.36 | 0.8 | 1.7 | -3 | -5 | -2 | -3 | -2 | 4 | 3 | | |
| 比較例 1 | 11 | 15 | 1.36 | 0.9 | 0.7 | -3 | -3 | 4 | - | - | - | - | | |
| 比較例 2 | 11 | 15 | 1.36 | 0.7 | 2.6 | 1 | -10 | -4 | 2 | -4 | 8 | 1 | | |
| 比較例 3 | 11 | 15 | 1.36 | 0.7 | 0.5 | -3 | -1 | 6 | - | - | - | - | | |
| 比較例 4 | 11 | 15 | 1.36 | 0.5 | 2.7 | -3 | -12 | -5 | -3 | -6 | 6 | 0 | | |
| 比較例 5 | 11 | 15 | 1.36 | 0.9 | 1.5 | -3 | 0 | 4 | -3 | 5 | 6 | 12 | | |
| 比較例 6 | 11 | 15 | 1.36 | 0.8 | 0.7 | -3 | -5 | 1 | - | - | - | - | | |
| 比較例 7 | 11 | 15 | 1.36 | 0.9 | 1.5 | -3 | -2 | 3 | -3 | 4 | 5 | 10 | | |
| 比較例 8 | 13 | 13 | 1.00 | 1.2 | 1.4 | -4 | -3 | 3 | -4 | 0 | 8 | 7 | | |
| 比較例 9 | 15 | 9 | 0.60 | 1.5 | 0.8 | -1 | 2 | 6 | - | - | - | - | | |

MD : 長手方向、TD : 幅方向

表 3

| | カール 戻し | 変位 (%) | | | | | | | | | | | | 端部 の 変形 | 走行 安定 性 |
|--------|-----------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|---|---|---------------|---------------|
| | | 条件 1 | | | 条件 2 | | | 条件 3 | | | 評価 | | | | |
| | | MD | TD | 差 | MD | TD | 差 | MD | TD | 差 | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| 実施例 1 | ○ | 0.034 | 0.022 | 0.012 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.049 | 0.032 | 0.017 | ○ | ○ | ○ | | |
| 実施例 2 | ○ | 0.039 | 0.015 | 0.024 | 0.001 | 0.007 | 0.006 | 0.043 | 0.027 | 0.016 | △ | ○ | ○ | | |
| 実施例 3 | ○ | 0.025 | 0.015 | 0.010 | 0.002 | 0.002 | 0.000 | 0.059 | 0.034 | 0.025 | △ | ○ | ○ | | |
| 実施例 4 | ○ | 0.035 | 0.016 | 0.019 | 0.009 | 0.007 | 0.002 | 0.039 | 0.038 | 0.001 | ○ | ○ | ○ | | |
| 実施例 5 | ○ | 0.036 | 0.019 | 0.017 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.047 | 0.022 | 0.025 | △ | ○ | ○ | | |
| 実施例 6 | ○ | 0.034 | 0.022 | 0.012 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.049 | 0.035 | 0.014 | ○ | ○ | ○ | | |
| 実施例 7 | ○ | 0.019 | 0.013 | 0.006 | 0.001 | 0.017 | 0.016 | 0.023 | 0.004 | 0.019 | ○ | ○ | ○ | | |
| 実施例 8 | ○ | 0.013 | 0.023 | 0.010 | 0.008 | 0.005 | 0.003 | 0.027 | 0.016 | 0.009 | ○ | ○ | ○ | | |
| 実施例 9 | ○ | 0.017 | 0.002 | 0.015 | 0.006 | 0.004 | 0.002 | 0.042 | 0.014 | 0.028 | △ | ○ | △ | | |
| 実施例 10 | ○ | 0.055 | 0.042 | 0.010 | 0.025 | 0.025 | 0.000 | 0.033 | 0.023 | 0.010 | ○ | ○ | ○ | | |
| 実施例 11 | ○ | 0.004 | 0.029 | 0.025 | 0.012 | 0.003 | 0.009 | 0.021 | 0.042 | 0.021 | △ | ○ | △ | | |
| 実施例 12 | ○ | 0.028 | 0.019 | 0.009 | 0.004 | 0.002 | 0.002 | 0.046 | 0.027 | 0.019 | ○ | ○ | ○ | | |
| 実施例 13 | ○ | 0.022 | 0.017 | 0.005 | 0.005 | 0.003 | 0.002 | 0.039 | 0.028 | 0.011 | ○ | ○ | ○ | | |
| 比較例 1 | X | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| 比較例 2 | ○ | 0.072 | 0.005 | 0.067 | 0.022 | 0.011 | 0.011 | 0.046 | 0.018 | 0.028 | X | ○ | ○ | | |
| 比較例 3 | X | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| 比較例 4 | ○ | 0.035 | 0.013 | 0.022 | 0.007 | 0.026 | 0.019 | 0.064 | 0.019 | 0.045 | X | ○ | ○ | | |
| 比較例 5 | ○ | 0.034 | 0.097 | 0.063 | 0.002 | 0.036 | 0.034 | 0.059 | 0.077 | 0.018 | X | ○ | ○ | | |
| 比較例 6 | X | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| 比較例 7 | ○ | 0.034 | 0.087 | 0.053 | 0.006 | 0.035 | 0.029 | 0.057 | 0.071 | 0.014 | X | ○ | ○ | | |
| 比較例 8 | △ | 0.048 | 0.049 | 0.001 | 0.003 | 0.010 | 0.007 | 0.071 | 0.049 | 0.022 | X | ○ | △ | | |
| 比較例 9 | X | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | |

MD : 長手方向、TD : 幅方向

産業上の利用可能性

[0091] 本発明のフィルムは、コンピュータのデータ保存用磁気テープ等の磁気記録媒体用ベースフィルムとして用いることが可能である。特に、優れた寸法安定性を有することから高密度記録用途に好適に用いることが可能であるが、その応用範囲がこれらに

限られるものではない。

請求の範囲

- [1] 180℃で30分間、無張力下で熱処理したときの幅方向の熱収縮率が1.0～2.5%であり、長手方向及び幅方向の熱膨張係数をそれぞれ $\alpha_{MD}(\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ 、 $\alpha_{TD}(\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ 、長手方向及び幅方向の湿度膨張係数をそれぞれ $\beta_{MD}(\times 10^{-6}/\%RH)$ 、 $\beta_{TD}(\times 10^{-6}/\%RH)$ としたとき、下記式(1)～(4)を同時に満足していることを特徴とするフィルム。

$$-10 \leq \alpha_{MD} \leq 10 \quad (1)$$

$$\alpha_{MD} - 10 \leq \alpha_{TD} \leq \alpha_{MD} - 3 \quad (2)$$

$$-10 \leq \beta_{MD} \leq 10 \quad (3)$$

$$\beta_{MD} - 10 \leq \beta_{TD} \leq \beta_{MD} - 3 \quad (4)$$

- [2] 長手方向及び幅方向のヤング率をそれぞれ $EMD(\text{GPa})$ 、 $ETD(\text{GPa})$ としたとき、下記式(5)及び(6)を同時に満足している、請求項1に記載のフィルム。

$$8 \leq EMD \leq 20 \quad (5)$$

$$EMD \times 0.7 \leq ETD \leq EMD \times 1.7 \quad (6)$$

- [3] フィルムを構成するポリマーが芳香族ポリアミドである、請求項1に記載のフィルム。

- [4] 請求項1～3のいずれかに記載のフィルムの少なくとも片面に磁性層を設けてなる磁気記録媒体。

- [5] 長手方向及び幅方向の熱膨張係数をそれぞれ $\alpha'_{MD}(\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ 、 $\alpha'_{TD}(\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ 、長手方向及び幅方向の湿度膨張係数をそれぞれ $\beta'_{MD}(\times 10^{-6}/\%RH)$ 、 $\beta'_{TD}(\times 10^{-6}/\%RH)$ としたとき、下記式(7)～(10)を同時に満足している、請求項4に記載の磁気記録媒体。

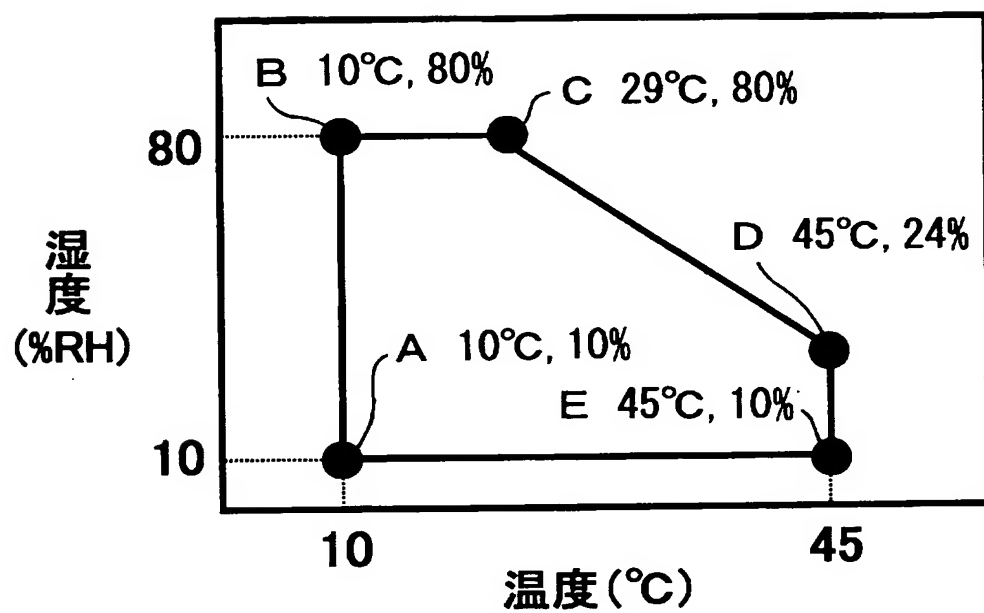
$$-10 \leq \alpha'_{MD} \leq 10 \quad (7)$$

$$-5 \leq \alpha'_{MD} - \alpha'_{TD} \leq 5 \quad (8)$$

$$-10 \leq \beta'_{MD} \leq 10 \quad (9)$$

$$-5 \leq \beta'_{MD} - \beta'_{TD} \leq 5 \quad (10)$$

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016726

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B29C55/14, G11B5/73, B29C41/24, C08J5/18//C08L77:10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B29C55/00-55/30, B29C41/00-41/52, C08J5/00-5/02,
C08J5/12-5/22, B29D9/00, B32B1/00-35/00, G11B5/73

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2005 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | WO 2000/018564 A1 (Toray Industries, Inc.), 06 April, 2000 (06.04.00), Claims 4 to 7; page 5, line 24 to page 6, line 15; page 7, lines 5 to 27; page 8, line 18 to page 10, line 27; page 12, lines 14 to 16; table 1; examples 1 to 4 & EP 1044788 A1 claims 4 to 7; Par. Nos. [0017] to [0021], [0028] to [0031], [0035] to [0046], [0053]; table 1; examples 1 to 4 & EP 1398764 A1 | 1-5 |
| A | JP 2001-294683 A (Toray Industries, Inc.), 23 October, 2001 (23.10.01), Par. No. [0014]; Claims 2 to 5, 7, 9, 10 (Family: none) | 1-5 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 February, 2005 (08.02.05)

Date of mailing of the international search report
01 March, 2005 (01.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016726

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 2952907 B2 (Toray Industries, Inc.), 16 July, 1999 (16.07.99), Claim 1; page 3, left column, line 18 to page 4, left column, line 12 & JP 3-14075 A | 1-5 |
| A | JP 2003-160676 A (Toray Industries, Inc.), 03 June, 2003 (03.06.03), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0004], [0036], [0041] to [0042] (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 9-169860 A (Toray Industries, Inc.), 30 June, 1997 (30.06.97), Claims 2 to 3; Par. Nos. [0014] to [0017], [0024] (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 2-37519 A (Teijin Ltd.), 07 February, 1990 (07.02.90), Claim 1; page 3, upper left column to page 3, upper right column; table 1 (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 11-279293 A (Teijin Ltd.), 12 October, 1999 (12.10.99), Claims 1, 4; Par. Nos. [0008] to [0014] (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 7-223288 A (Toray Industries, Inc.), 22 August, 1995 (22.08.95), Claim 1; Par. Nos. [0016] to [0020] (Family: none) | 1-5 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B29C55/14 , G11B5/73 , B29C41/24 , C08J5/18
 // C08L77:10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B29C55/00-55/30 , B29C41/00-41/52
 C08J5/00-5/02 , C08J5/12-5/22
 B29D9/00 , B32B1/00-35/00 , G11B5/73

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | WO 2000/018564 A1 (東レ株式会社) 2000.04.06, 請求項4-7, 第5頁, 第24行- 第6頁, 第15行, 第7頁, 第5-27行, 第8頁, 第18行- 第10頁, 第27行, 第12頁, 第14-16行, 表1, 実施例1-4 & EP 1044788 A1, 請求項4-7, [0017]- [0021], [0028]-[0031], [0035]-[0046], [0053], 表1, 実施例1-4 & EP 1398764 A1 | 1-5 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.02.2005

国際調査報告の発送日

01.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高崎 久子

4 F

9635

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP 2001-294683 A (東レ株式会社) 2001. 10. 23, 【0014】, 請求項2-5, 7, 9, 10 (ファミリーなし) | 1-5 |
| A | JP 2952907 B2 (東レ株式会社) 1999. 07. 16, 請求項1, 第3頁, 左欄, 第18行-第4頁, 左欄, 第12行 & JP 3-14075 A | 1-5 |
| A | JP 2003-160676 A (東レ株式会社) 2003. 06. 03, 請求項1-3, 【0004】, 【0036】, 【0041】-【0042】 (ファミリーなし) | 1-5 |
| A | JP 9-169860 A (東レ株式会社) 1997. 06. 30, 請求項2-3, 【0014】-【0017】, 【0024】 (ファミリーなし) | 1-5 |
| A | JP 2-37519 A (帝人株式会社) 1990. 02. 07, 請求項1, 第3頁, 左上欄-第3頁, 右上欄, 第1表 (ファミリーなし) | 1-5 |
| A | JP 11-279293 A (帝人株式会社) 1999. 10. 12, 請求項1, 4, 【0008】-【0014】 (ファミリーなし) | 1-5 |
| A | JP 7-223288 A (東レ株式会社) 1995. 08. 22, 請求項1, 【0016】-【0020】 (ファミリーなし) | 1-5 |